

JP00/6903  
日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

CT/JP00/06903

04.10.00

REC'D 28 NOV 2000

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2000年 2月23日

EKU

出願番号  
Application Number:

特願2000-045430

出願人  
Applicant(s):

クラリアント ジャパン 株式会社

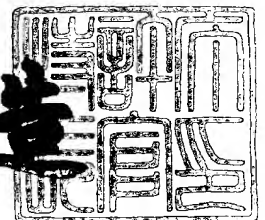
097857553

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3092610

【書類名】 特許願

【整理番号】 K990551

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/023

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県小笠郡大東町千浜 3 8 1 0 クラリアント ジャ  
パン 株式会社内

【氏名】 高橋 修一

【特許出願人】

【識別番号】 397040605

【氏名又は名称】 クラリアント ジャパン 株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108350

【弁理士】

【氏名又は名称】 鐘尾 宏紀

【選任した代理人】

【識別番号】 100091948

【弁理士】

【氏名又は名称】 野口 武男

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第333048号

【出願日】 平成11年11月24日

【整理番号】 K99055

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 045447

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

特 2 0 0 0 - 0 4 5 4 3 0

【包括委任状番号】 9715406

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】感光性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物において、感光性樹脂組成物中の樹脂成分 100 重量部に対するキノンジアジド基を含む感光剤の量が 1～20 重量部であり、かつ感光性樹脂組成物の 2.38 重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対する溶解速度が 5000 Å/分以下であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 感光性樹脂組成物中の樹脂成分が、ノボラック樹脂と、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルおよびポリスチレン誘導体から選ばれる少なくとも一種との混合物からなることを特徴とする請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 感光性樹脂組成物中の樹脂成分が、ノボラック樹脂と、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよびスチレン誘導体から選ばれる少なくとも二種の単量体から得られる共重合体との混合物からなることを特徴とする請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 感光性樹脂組成物中の樹脂成分が、ノボラック樹脂と、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルおよびポリスチレン誘導体から選ばれる少なくとも一種と、カルボキシル基あるいはカルボン酸無水物基を有する有機酸単量体の重合体との混合物からなることを特徴とする請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 5】 感光性樹脂組成物中の樹脂成分が、ノボラック樹脂と、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよびスチレン誘導体から選ばれる少なくとも一種の単量体ならびにカルボキシル基あるいはカルボン酸無水物基を有する有機酸単量体から得られる共重合体との混合物からなることを特徴とする請求項 1 記載の感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性樹脂組成物、さらに詳細には半導体デバイス、フラットパネルディスプレイ（FPD）の製造等に好適な感光性樹脂組成物に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

LSIなどの半導体集積回路や、FPDの表示面の製造、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を初めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うために、従来からフォトリソグラフィ技術が用いられている。フォトリソグラフィ技術においては、レジストパターンを形成するためにポジ型またはネガ型感光性樹脂組成物が用いられる。これら感光性樹脂組成物の内、ポジ型感光性樹脂組成物としては、アルカリ可溶性樹脂と感光剤としてのキノンジアジド化合物を含有する組成物が広く用いられている。この組成物は、例えば「ノボラック樹脂／キノンジアジド化合物」として、特公昭54-23570号公報（米国特許第3,666,473号明細書）、特公昭56-30850号公報（米国特許第4,115,128号明細書）、特開昭55-73045号公報、特開昭61-205933号公報等多くの文献に種々の組成のものが記載されている。これらノボラック樹脂とキノンジアジド化合物を含む組成物は、これまでノボラック樹脂および感光剤の両面から研究開発が行われてきた。ノボラック樹脂の観点からは、新しい樹脂の開発は勿論であるが、従来知られた樹脂の物性を改善することにより優れた特性を有する感光性樹脂組成物を得ることもなされている。例えば、特開昭60-140235号公報、特開平1-105243号公報には、ノボラック樹脂にある特有の分子量分布をもたせることにより、また特開昭60-97347号公報、特開昭60-189739号公報、特許第2590342号公報には、低分子量成分を分別除去したノボラック樹脂を用いることにより、優れた特性を有する感光性樹脂組成物を提供する技術が開示されている。また、ネガ型感光性樹脂組成物では、ノボラック樹脂と架橋剤としてのアルコキシメチル化メラミン、酸発生剤としてハロゲン化トリアジンを組み合わせたもの（特開平5-303196号公報）などが知られている。

#### 【0003】

しかしながら、半導体素子の集積回路の集積度は、年々高まっており、半導体

素子等の製造においては、サブミクロン以下の線幅のパターン加工が要求され、前記従来技術では十分に対応できなくなっている。また、液晶ディスプレイ（LCD）などの表示面の製造においては、マザーガラスの大型化とともに、高精細化も求められている。このような微細な加工が要求される用途においては、解像力はもとより、良好なパターンの再現性も求められ、さらには製造コストの面から、製造時のスループット（単位時間当たりの収量）の向上、感光性樹脂組成物の低コスト化が求められている。このため感光性樹脂組成物の高感度化および低コスト化は重要な課題となっている。

#### 【0004】

一般に、感光性樹脂組成物の高感度化のために、低分子量の樹脂を用いたり、感光剤の添加量を減らしたりすることが行われている。しかし、このような方法によると、レジストの耐熱性が低下して、半導体デバイス等の製造工程において耐エッチング性が低下したり、現像性が悪化し、スカム（現像残り）が生じたり、残膜率が低下するなどの問題が生じる。これまでに、特定のフェノール化合物から誘導された複数のノボラック樹脂混合物の分子量範囲を特定した混合樹脂を用いる技術（特開平7-271024号公報）、特定のフェノール化合物から誘導されたノボラック樹脂で分子量範囲、分散度が特定され、さらにフェノール性水酸基を有するポリヒドロキシ化合物を含有する技術（特開平8-184963号公報）、トリヒドロキシベンゾフェノンのナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとトリヒドロキシベンゾフェノンをある一定の割合で混合する感光成分を用いる技術（特開平8-82926号公報）などが提案されている。しかしながら前記全ての要件が十分に満たされたものはなく、このためこれらの要件を満たせうる感光性樹脂組成物、すなわち高感度で、良好な現像性を有し、残膜性に優れた感光性樹脂組成物が望まれている。また、感光性樹脂組成物の低コスト化のためにも、単価の高い感光剤の添加量を減らすことが望まれているが、感光剤の添加量を減らすと上記したような問題が発生する。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上記のような状況に鑑み、本発明は、感光性樹脂組成物に含有される感光性物

質を従来より少量にしてもなお、高残膜性および高感度化を両立させることが実用上可能で、現像性にも優れ、かつ良好なパターンを形成することができる感光性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、アルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物において、感光剤の量を従来の通常の添加量より少なくし、かつ得られた感光性樹脂組成物のアルカリ現像液に対する溶解速度を一定値以下とした感光性樹脂組成物により、上記目的を達成することができることを見だし、本発明に至ったものである。

#### 【0007】

すなわち、本発明は、つぎの(1)～(5)に関するものである。

(1) アルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物において、感光性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対するキノンジアジド基を含む感光剤の量が1～20重量部であり、かつ感光性樹脂組成物の2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対する溶解速度が5000Å/分以下であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

(2) 上記(1)の感光性樹脂組成物において、感光性樹脂組成物中の樹脂成分が、ノボラック樹脂と、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルおよびポリスチレン誘導体から選ばれる少なくとも一種との混合物からなることを特徴とする感光性樹脂組成物。

(3) 上記(1)の感光性樹脂組成物において、感光性樹脂組成物中の樹脂成分が、ノボラック樹脂と、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよびスチレン誘導体から選ばれる少なくとも二種の単量体から得られる共重合体との混合物からなることを特徴とする感光性樹脂組成物。

#### 【0008】

(4) 上記(1)の感光性樹脂組成物において、感光性樹脂組成物中の樹脂成分が、ノボラック樹脂と、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルおよびポリスチレン誘導体から選ばれる少なくとも一種と、カルボキシル基あるい

はカルボン酸無水物基を有する有機酸単量体の重合体との混合物からなることを特徴とする感光性樹脂組成物。

(5) 上記(1)の感光性樹脂組成物において、感光性樹脂組成物中の樹脂成分が、ノボラック樹脂と、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルおよびスチレン誘導体から選ばれる少なくとも一種の単量体ならびにカルボキシ基あるいはカルボン酸無水物基を有する有機酸単量体から得られる共重合体との混合物からなることを特徴とする感光性樹脂組成物。

#### 【0009】

なお、感度に関しては、これらの感光性樹脂組成物は、 $5\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースが1:1に解像される最小露光エネルギー量が $80\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下であることが実用上有用と考えられる。

#### 【0010】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明においては、キノンジアジド基を含む感光剤の量を、感光性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対し、従来普通に用いられている量より少ない量である1～20重量部としたときに、感光性樹脂組成物の2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対する溶解速度が $5000\text{\AA}/\text{分}$ 以下とすることが必要とされるが、このための手段の一つとして、アルカリ可溶性樹脂とともにアルカリ不溶性樹脂を含有せしめることが有用であることが判明した。これらアルカリ可溶性樹脂とアルカリ不溶性樹脂との組み合わせとしては、アルカリ可溶性樹脂がノボラック樹脂であり、かつアルカリ不溶性樹脂が、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルおよびポリスチレン誘導体から選ばれる少なくとも一種の樹脂、あるいはアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン誘導体から選ばれる少なくとも二種の単量体から得られる共重合体である組み合わせが好ましいものである。また、これらアルカリ不溶性樹脂に代えて前記アルカリ不溶性樹脂を構成する単量体の少なくとも一種とアクリル酸、メタクリル酸などの有機酸単量体から得られる共重合体を用いる、あるいはアルカリ不溶性樹脂とポリアクリル酸などのアルカリ可溶性樹脂とを併用することによって、アルカリ不溶性樹脂を用いたときと同様残膜性が優れ且つ現像性にも優れた特



性が得られることが判明した。

【0011】

これは、感光性樹脂組成物中の樹脂成分としてアルカリ可溶性樹脂であるノボラック樹脂のみが用いられる従来の感光性樹脂組成物の場合、感光性樹脂組成物のアルカリ現像液に対する溶解速度は、ノボラック樹脂の重量平均分子量および添加される感光剤の量に大きく依存し、これらを調整して高感度化を図ろうとすると、すでに記載したように、現像性、残膜性の低下を伴うものであったが、アルカリ現像液に対し不溶性のポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン誘導体あるいはアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン誘導体から選ばれる少なくとも二種の単量体から得られる共重合体などをノボラック樹脂と併用すると、アルカリ現像液に対し不溶性の樹脂がノボラック樹脂のアルカリ現像液に対する溶解抑止剤として働き、これにより、感光剤のノボラック樹脂に対する添加量が少なくなっても、高残膜性が維持され、感光剤の少量使用による高感度化も図れるためと推測される。また、アルカリ不溶性樹脂に代えて有機酸単量体を用いて得られた共重合体を用いるあるいはアルカリ不溶性樹脂に対してポリアクリル酸などの有機酸重合体を組み合わせ使用した場合、重合体のアルカリ不溶性部が溶解抑止効果を示すとともにアルカリ可溶性部が現像時、露光域の現像液への溶解性を向上させ、これらにより感光性樹脂組成物の溶解抑止効果と溶解性向上のバランスが図られるためであると考えられる。

【0012】

なお、本発明において、感光性樹脂組成物の2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対する溶解速度は、次のようにして算出されたものである。

(溶解速度の算出)

感光性樹脂組成物をシリコンウェハー上に回転塗布し、100℃、90秒間ホットプレートにてベーク後、約1.5 $\mu$ m厚のレジスト膜を形成する。この時のフォトレジストの膜厚 $d_1$  (Å)を測定し、このレジスト膜にニコン社製FX-604Fステッパーにて、ラインとスペース幅が1:1となった種々の線幅がそろったテストパターンを露光した後、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモ

ニウム水溶液で、23℃、60秒間現像する。現像後、再度レジストの膜厚 $d_2$  (Å)を測定し、現像前後の膜厚差( $d_1 - d_2$ )を溶解速度(Å/分)とする。

#### 【0013】

本発明の感光性樹脂組成物において用いられるアルカリ可溶性樹脂は、従来公知の、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基を含む感光剤とを含有する感光性樹脂組成物において用いられているアルカリ可溶性樹脂であれば何れのものでもよく、特に限定されるものではない。アルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック樹脂が好ましいものである。本発明において好ましく用いることができるノボラック樹脂は、種々のフェノール類の単独あるいはそれらの複数種の混合物をフォルマリンなどのアルデヒド酸で重縮合することによって得られる。

#### 【0014】

該ノボラック樹脂を構成するフェノール類としては、例えばフェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,3,4-トリメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、2,4,5-トリメチルフェノール、メチレンビスフェノール、メチレンビスp-クレゾール、レゾルシン、カテコール、2-メチルレゾルシン、4-メチルレゾルシン、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2,3-ジクロロフェノール、m-メトキシフェノール、p-メトキシフェノール、p-ブトキシフェノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、2,3-ジエチルフェノール、2,5-ジエチルフェノール、p-イソプロピルフェノール、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトールなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。

#### 【0015】

また、アルデヒド類としては、ホルマリンの他、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセト

アルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。

そして、本発明の感光性樹脂組成物において用いられるノボラック樹脂の好ましい重量平均分子量は、ポリスチレン換算で2,000～50,000、より好ましくは3,000～40,000、さらに好ましくは4,000～30,000である。

#### 【0016】

他方、アルカリ可溶性樹脂、例えばフェノール樹脂とともに好ましく用いることができるポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン誘導体あるいは有機酸単量体の重合体の例としては、次のものが挙げられる。

ポリアクリル酸エステル：

ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリn-ブチルアクリレート、ポリベンジルアクリレート、ポリ2-クロロエチルアクリレート、ポリメチル- $\alpha$ -クロルアクリレート、ポリフェニル $\alpha$ -ブromoアクリレートなど

ポリメタクリル酸エステル：

ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリn-プロピルメタクリレート、ポリn-ブチルメタクリレート、ポリn-ヘキシルメタクリレート、ポリイソプロピルメタクリレート、ポリイソブチルメタクリレート、ポリt-ブチルメタクリレート、ポリシクロヘキシルメタクリレート、ポリベンジルメタクリレート、ポリフェニルメタクリレート、ポリ1-フェニルエチルメタクリレート、ポリ2-フェニルエチルメタクリレート、ポリフルフリルメタクリレート、ポリジフェニルメチルメタクリレート、ポリペンタクロルフェニルメタクリレート、ポリナフチルメタクリレートなど

ポリスチレン誘導体：

ポリp-フルオロスチレン、ポリo, p-ジフルオロスチレン、ポリp-イソプロピルスチレン、ポリスチレン、ポリo-クロルスチレンなど

有機酸単量体の重合体：

ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリ無水マレイン酸、ポリ-2-アクリロイルヒドロジェンフタレート、ポリ-2-アクリロイルオ

キシプロピルヒドロジェンフタレートなど

【0017】

また、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン誘導体から選ばれる少なくとも二種の単量体から得られる共重合体あるいはこれら単量体の少なくとも一種とカルボキシル基あるいはカルボン酸無水物基を有する有機酸単量体から得られる共重合体の単量体成分としては、上記具体的に例示されたポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン誘導体、有機酸重合体を構成する単量体が好ましいものとして挙げられる。

これら重合体あるいは共重合体の好ましい重量平均分子量は、ポリスチレン換算で2,000～80,000、より好ましくは5,000～40,000、さらに好ましくは7,000～15,000である。

【0018】

また、これらポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン誘導体あるいはアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン誘導体から選ばれる少なくとも二種の単量体から得られる共重合体あるいはこれら単量体の少なくとも一種とカルボキシル基あるいはカルボン酸無水物基を有する有機酸単量体から得られる共重合体は、単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。有機酸単量体を共重合体の共重合成分として用いる場合の有機酸単量体の使用量は、他の単量体成分100重量部に対して、0.1～10.0重量部が好ましく、更には0.5～3.0重量部がより好ましい。また有機酸単量体の重合体をアルカリ不溶性樹脂と組み合わせて用いる場合には、有機酸重合体のアルカリ不溶性樹脂に対する使用割合は、アルカリ不溶性樹脂100重量部に対して、0.1～10.0重量部が好ましく、更には0.5～3.0重量部がより好ましい。また、これら重合体あるいは共重合体の量（組み合わせて用いる場合には合計量）とノボラック樹脂との比は、重量比で、通常1：100～10：1000、好ましくは2：100～5：100である。

【0019】

本発明の感光性樹脂組成物において用いられるキノンジアジド基を含む感光剤としては、従来公知のキノンジアジド基を含む感光剤の何れのものをも用いるこ

とができるが、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドやベンゾキノンジアジドスルホン酸クロリドのようなキノンジアジドスルホン酸ハライドと、この酸ハライドと縮合反応可能な官能基を有する低分子化合物または高分子化合物とを反応させることによって得られるものが好ましい。ここで酸ハライドと縮合可能な官能基としては水酸基、アミノ基等があげられるが、特に水酸基が好適である。水酸基を含む低分子化合物としては、たとえばハイドロキノン、レゾルシン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン等があげられ、水酸基を含む高分子化合物としては、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン等があげられる。これらキノンジアジド基を含む感光剤は、本発明においては、感光性樹脂組成物中の樹脂成分100重量部に対し、1～20重量部用いられる。

#### 【0020】

本発明のアルカリ可溶性樹脂、アルカリ不溶性樹脂および感光剤を溶解させる溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチルの乳酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類等をあげることができる。これらの溶剤は、単独でまたは二種以上を混合して使用することができる。

## 【 0 0 2 1 】

本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じ染料、接着助剤および界面活性剤等を配合することができる。染料の例としては、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等が、接着助剤の例としては、アルキルイミダゾリン、酪酸、アルキル酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルメチルエーテル、 $\epsilon$ -ブチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー、シラン等が、界面活性剤の例としては、非イオン系界面活性剤、例えばポリグリコール類とその誘導体、すなわちポリプロピレングリコールまたはポリオキシエチレンラウリルエーテル、フッ素含有界面活性剤、例えばフロラード（商品名、住友3M社製）、メガファック（商品名、大日本インキ化学工業社製）、スルフロン（商品名、旭ガラス社製）、または有機シロキサン界面活性剤、例えばK P 3 4 1（商品名、信越化学工業社製）がある。

## 【 0 0 2 2 】

## 【実施例】

以下に本発明をその実施例をもって説明するが、本発明の態様はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【 0 0 2 3 】

## 実施例 1

重量平均分子量がポリスチレン換算で15,000のノボラック樹脂と、重量平均分子量がポリスチレン換算で10,000のポリメタクリル酸メチル（PMMA）との100：3の混合比からなる混合物100重量部、および2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと1,2-ナフトキノンジアドー5-スルフォニルクロライドのエステル化物20重量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解し、これに、回転塗布の際にレジスト膜上にできる放射状のしわ、いわゆるストリエーションを防止するため、更にフッ素系界面活性剤、フロラード-472（住友3M社製）を300ppm添加して攪拌した後、0.2 $\mu$ mのフィルターでろ過して、本発明の感光性樹脂組成物を調整した。この組成物を4インチシリコンウェハー上に回転塗布し、100℃、90秒間ホットプレートにてバーク後、1.5 $\mu$ m厚のレジスト膜を得た。このレ

ジスト膜にニコン社製 g 線ステッパー (FX-604F) にてラインとスペース幅が 1 : 1 となった種々の線幅がそろったテストパターンを露光し、2.38 重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で 23℃、60 秒間現像した。現像後、膜厚測定をおこない、溶解速度を算出した。また、5  $\mu$ m のライン・アンド・スペースが 1 : 1 に解像されている露光エネルギー量を感度として観察を行い、表 1 の結果を得た。

【0024】

実施例 2～5、比較例 1～5

ノボラック樹脂と PMMA の混合比および感光性物質の添加量を表 1 のとおりとすること以外は実施例 1 と同様に行い、表 1 の結果を得た。

【0025】

【表 1】

表 1

|       | ノボラック樹脂 : PMMA<br>(重量比) | ポリ可溶性樹脂 100 重量部に<br>対する感光性物質の添加量<br>(重量部) | 溶解速度<br>(Å/min) | 感度<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) |
|-------|-------------------------|---|-----------------|-----------------------------|
| 実施例 1 | 100:3                   | 20  | 120             | 35                          |
| 実施例 2 | 100:3                   | 15  | 2100            | 25                          |
| 実施例 3 | 100:3                   | 10  | 3710            | 24                          |
| 実施例 4 | 100:5                   | 5   | 120             | 50                          |
| 実施例 5 | 100:5                   | 1   | 1500            | 60                          |
| 比較例 1 | 100:5                   | 0.5                                       | 2400            | 180                         |
| 比較例 2 | 100:5                   | 25  | 60              | 400                         |
| 比較例 3 | 100:0                   | 1   | 33000           | パターン形成不可                    |
| 比較例 4 | 100:0                   | 15  | 22800           | パターン形成不可                    |
| 比較例 5 | 100:0                   | 25  | 750             | 35                          |

【0026】

実施例 6～10

PMMA に替えて、重量平均分子量がポリスチレン換算で約 10,000 のポ

リ（メチルメタクリレート－ｃｏ－スチレン）〔P（MMA－St）〕を用いること以外は実施例１～５と同様に行い、表２の結果を得た。

【 0 0 2 7 】

比較例 6 ～ 9

ノボラック樹脂と P（MMA－St）の混合比および感光性物質の添加量を表 2 のとおりとすること以外は実施例 6 と同様に行い、表 2 の結果を得た。

【 0 0 2 8 】

【表 2】

表 2

|        | ノボラック樹脂：P(MMA-St)<br>(重量比) | アクリル可溶性樹脂 100 重量部に<br>対する感光性物質の添加量<br>(重量部) | 溶解速度<br>(Å/min) | 感度<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) |
|--------|----------------------------|---|-----------------|-----------------------------|
| 実施例 6  | 100:3                      | 20  | 110             | 32                          |
| 実施例 7  | 100:3                      | 15  | 1900            | 23                          |
| 実施例 8  | 100:3                      | 10  | 3350            | 22                          |
| 実施例 9  | 100:5                      | 5   | 110             | 45                          |
| 実施例 10 | 100:5                      | 1   | 1350            | 53                          |
| 比較例 6  | 100:5                      | 0.5   | 2100            | 90                          |
| 比較例 7  | 100:5                      | 25  | 50              | 350                         |
| 比較例 8  | 100:0                      | 1   | 29700           | パターン形成不可                    |
| 比較例 9  | 100:0                      | 15  | 20500           | パターン形成不可                    |

【 0 0 2 9 】

上記表 1 の比較例 5 で示されているものが、従来の標準的な組成であり、実用的な感度としてはこの約 1 / 2 倍までは問題なく使用することができる。

上記表 1 および表 2 から、本発明の感光性樹脂組成物を用いることにより、高残膜性を維持した上で高感度化および／または感光性物質の使用低減による低コスト化を図ることができることが分かる。なお、各実施例で得られたレジストパターンには、何れにもスカムは認められず、レジストパターンの形状も良好であった。

【 0 0 3 0 】



## 実施例 1 1

重量平均分子量がポリスチレン換算で 6, 0 0 0 のノボラック樹脂とメタクリル酸メチル：メタクリル酸 *n*-ブチル：アクリル酸 = 5 0 : 5 0 : 1 のモノマー比率（重量分率）からなり、重量平均分子量がポリスチレン換算で 1 3, 0 0 0 のアクリル系共重合体との 1 0 0 : 3 の混合比からなる混合物 1 0 0 重量部、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンと 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロライドのエステル化物 1 9 重量部を用いることを除き実施例 1 と同様に行った。感光性樹脂組成物のアルカリ溶解速度は  $570 \text{ \AA}/\text{min}$  であり、感度は  $25 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  であった。また、得られたレジストパターンには、スカムは認められず、レジストパターンの形状も良好であった。

【0 0 3 1】

## 実施例 1 2

アクリル系共重合体として、メタクリル酸メチル：メタクリル酸 *n*-ブチル：アクリル酸 = 7 0 : 3 0 : 1 のモノマー比率（重量分率）からなり、重量平均分子量がポリスチレン換算で 1 3, 0 0 0 のアクリル系共重合体を使用することを除き実施例 1 1 と同様に行った。感光性樹脂組成物のアルカリ溶解速度は  $590 \text{ \AA}/\text{min}$  であり、感度は  $20 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  であった。また、得られたレジストパターンには、スカムは認められず、レジストパターンの形状も良好であった。

【0 0 3 2】

## 実施例 1 3

アクリル系重合体として、メタクリル酸メチル：メタクリル酸 *n*-ブチル = 7 0 : 3 0 のモノマー比率（重量分率）からなり、重量平均分子量がポリスチレン換算で 1 3, 0 0 0 のアクリル系共重合体を使用することを除き実施例 1 1 と同様に行った。感光性樹脂組成物のアルカリ溶解速度は  $550 \text{ \AA}/\text{min}$  であり、感度は  $22 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  であった。また、得られたレジストパターンには、スカムは認められず、レジストパターンの形状も良好であった。

実施例 1 1 ~ 1 3 の結果を下記表 3 にまとめて示す。

【0 0 3 3】

【表 3】

表 3

|        | ポリアクリル樹脂：アクリル系共重合体<br>(重量比) | アクリル可溶性樹脂 100 重量部に<br>対する感光性物質の添加量<br>(重量部) | 溶解速度<br>(Å/min) | 感度<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) |
|--------|-----------------------------|---|-----------------|-----------------------------|
| 実施例 11 | 100:3                       | 19  | 570             | 25                          |
| 実施例 12 | 100:3                       | 19  | 590             | 20                          |
| 実施例 13 | 100:3                       | 19  | 550             | 22                          |

【 0 0 3 4 】

## 【発明の効果】

以上述べたように、本発明の感光性樹脂組成物により、高残膜性を維持した上で高感度化を実現することができ、しかも本発明の感光性樹脂組成物は、更に現像性および形成されたパターン形状も良好である等の優れた特性を有する。このように、本発明によって感光剤の使用量を低減してもなお実用可能な感光性樹脂組成物を提供することができる。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【目的】 高残膜性および高感度化を両立させることが実用上可能な感光性樹脂組成物を提供する。

【構成】 アルカリ可溶性樹脂およびキノンジアジド基を含む感光剤を含有する感光性樹脂組成物において、感光性樹脂組成物中の樹脂成分 1 0 0 重量部に対し、キノンジアジド基を含む感光剤を従来の感光剤より少ない量である 1 ～ 2 0 重量部含有させ、かつ感光性樹脂組成物の 2 . 3 8 重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対する溶解速度を 5 0 0 0 Å / 分以下のものとする。この感光性樹脂組成物の溶解速度は、感光性樹脂組成物中のアルカリ可溶性樹脂、例えばノボラック樹脂 1 0 0 重量部に対し、( a ) アルカリ不溶性のポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルあるいはポリスチレン誘導体、( b ) アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン誘導体から選ばれる少なくとも二種の単量体から得られる共重合体、( c ) 前記単量体とポリアクリル酸などの有機酸との共重合体、あるいは( d ) 上記アルカリ不溶性の重合体と有機酸重合体との混合物を 1 ～ 1 0 重量部添加することにより達成できる。

認定・付加情報

|         |               |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2000-045430 |
| 受付番号    | 50000204695   |
| 書類名     | 特許願           |
| 担当官     | 第一担当上席 0090   |
| 作成日     | 平成12年 2月28日   |

<認定情報・付加情報>

|       |             |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成12年 2月23日 |
|-------|-------------|

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [397040605]

1. 変更年月日 1998年 5月 7日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京グリーンコート  
センターオフィス9階

氏 名 クラリアント ジャパン 株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**